



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198217
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/82

(22) Přihlášeno 08 02 77

(21) (PV 822-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 09 02 76
(656552) a od 10 11 76 (740166)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 05 83

(72)

Autor vynálezu

WARD JOHN STANLEY, INDIANAPOLIS (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

ELI LILLY AND COMPANY, INDIANAPOLIS (Sp. st. a.)

(54) Insekticidní prostředek a způsob přípravy účinné složky

1

Předložený vynález se týká insekticidního prostředku a způsobu přípravy řady nových N-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzamidů obsahujících fenyl, naftyl nebo heteroarylskupinu v poloze 5 thiadiazolového kruhu a 2,6-substituci na benzenovém kruhu. Tyto sloučeniny jsou použitelné jako insekticidy.

Potlačování hmyzu je jedním z hlavních problémů zemědělského chemického výzkumu, který intenzivně pokračuje. Hmyz různých druhů ohrožuje plodiny všech typů a také způsobuje nezdavotní podmínky a znečištění kontaminací potravin. Škody způsobované hmyzem jsou nevyčíslitelné a potlačování škodlivého hmyzu má nutně značnou prioritu.

Nedávno byl výzkum nových a lepších insekticidů urychlen tím, že z používání byly

2

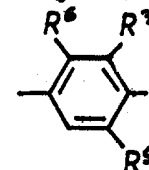
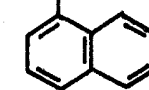
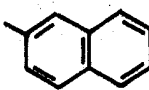
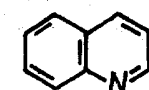
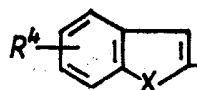
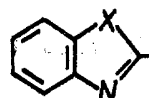
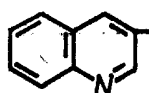
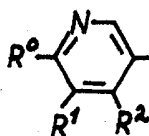
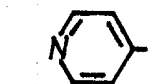
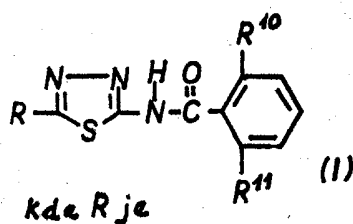
vyjmuty staré insekticidy, které zanechávají residua.

Sloučeniny vzorce I jsou nové. Některé z nich, známé z literatury, jsou však zajímavé, například Cebalo v USA patentu číslo 3 726 892 uvádí herbicidní účinek 1,3,4-thiadiazol-2-ylmočoviny.

Rao, Indian J. Chem. 8 509-13 (1970) uvádí syntézu 2-amino-1,3,4-thiadiazolů, které jsou meziprodukty pro sloučeniny podle předloženého vynálezu.

Wellington a Mulder, USA patent č. 3 748 356 uvádí herbicidní účinek N-benzoyl-N'-fenylmočoviny.

Předložený vynález se týká oboru zemědělské chemie a pole předloženého vynálezu se připravují nové thiadiazolylbenzamidy obecného vzorce I



nebo

kde

R^0 , R^1 a R^2 jsou na sobě nezávisle atom vodíku, atom chloru nebo bromu, přičemž alespoň jeden ze symbolů R^0 , R^1 a R^2 je atom chloru nebo bromu,

X je atom kyslíku nebo síry,

R^3 a R^4 jsou na sobě nezávisle atom vodíku, atom chloru, bromu nebo methyl, přičemž R^3 je atom vodíku, jestliže X je atom kyslíku,

a buď

1) R^5 a R^7 jsou atomy vodíku, jeden ze substituentů R^6 a R^9 je atom vodíku a druhý ze symbolů R^6 a R^9 je atom vodíku, atom chloru, methoxyl, atom bromu, jodu, fluoru, trifluormethyl, methyl, hydroxyl, fenyl nebo fenyl monosubstituovaný atomem bromu, chloru nebo fluoru nebo

2) R^6 a R^7 jsou atom vodíku a R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo

3) R^6 a R^8 jsou atomy vodíku a R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl,

4) R^7 a R^9 jsou atomy vodíku a R^6 a R^8 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

5) R^7 , R^8 a R^9 je atom vodíku a R^6 je atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

6) R^6 , R^7 a R^9 jsou atomy vodíku a R^8 je acetamidoskupina, nitroskupina, aminoskupina nebo kyanoskupina,

R^{10} a R^{11} jsou na sobě nezávisle atomy vodíku, chloru, fluoru, bromu, methyl nebo methoxyl,

přičemž

1) jeden ze substituentů R^{10} a R^{11} může být atom vodíku, jestliže druhý je pouze methoxyl,

2) alespoň jeden ze substituentů R^{10} a R^{11} musí být methyl nebo methoxyl, ledaže

a) R^6 není atom vodíku a R^6 , R^7 a R^9 je atom vodíku nebo

b) R^6 a R^8 jsou atomy vodíku a jeden nebo oba substituenty R^7 a R^9 jsou trifluormethyl,

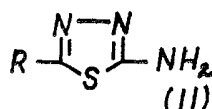
3) ani R^6 ani R^9 nejsou fenyl, acetamidoskupina, methoxyl, nitroskupina, aminoskupina, kyanoskupina nebo substituovaný fenyl, ledaže jak R^{10} tak R^{11} jsou methoxyly,

4) dva ze substituentů R^7 , R^8 a R^9 jsou atomy vodíku, ledaže oba R^{10} a R^{11} jsou methyly nebo methoxyly,

5) oba substituenty R^{10} a R^{11} jsou methoxyly nebo methyly, jestliže R je pyridyl, nafyl, furyl nebo thienyl,

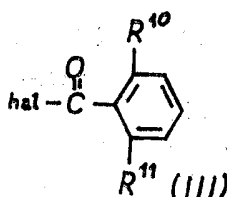
6) oba substituenty R^{10} a R^{11} jsou methoxyly, jestliže R je benzothiazolyl, benzoxazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,

tak, že se acyluje 2-amino-5-R-substituovaný 1,3,4-thiadiazol obecného vzorce II



kde

R má význam uvedený ve vzorci I s tou výjimkou, že R není aminofenyl nebo acetamidofenyl, benzoylhalogenidem obecného vzorce III



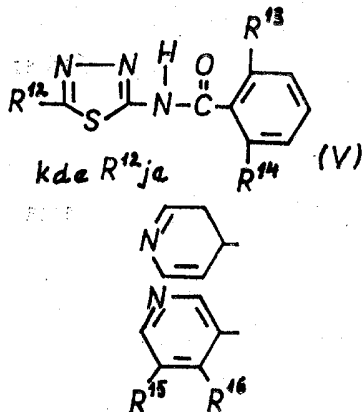
kde

hal znamená atom chloru nebo bromu a R¹⁰ a R¹¹ mají význam uvedený u vzorce I, a případně se redukuje sloučenina obecného vzorce I, kde R⁸ je nitroskupina za vzniku sloučeniny, kde R⁸ je aminoskupina a dále se případně acylije sloučenina obecného vzorce I, kde R⁸ je aminoskupina za vzniku sloučeniny, kde R⁸ je acetamidogrupina.

Předmětem předloženého vynálezu je insekticidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu výše uvedeného obecného vzorce I.

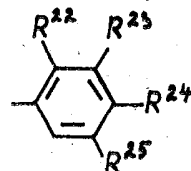
V předloženém vynálezu jsou veškerá množství měřena metrickým systémem a teploty jsou uváděny ve stupních Celsia. Veškeré poměry a procenta jsou hmotnostní. Výraz halogen značí atom fluoru, chloru, bromu a jodu.

Řada určitých tříd a typů sloučenin vzorce I tvoří výhodné skupiny. Zejména výhodnou skupinou sloučenin jsou sloučeniny obecného vzorce V



2-naftyl,

1-naftyl,



kde

R¹⁵ a R¹⁶ jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru nebo bromu, přičemž alespoň jeden ze substituentů R¹⁵ a R¹⁶ je atom chloru nebo bromu,

X je atom kyslíku nebo síry,

R²⁰ je atom vodíku, chloru nebo bromu nebo methyl, a buď

1) R²² a R²³ jsou atomy vodíku a jeden ze substituentů R²⁷ a R²⁵ je atom vodíku a druhý z R²⁴ a R²⁵ je atom vodíku, chloru, bromu, nebo fluoru nebo trifluormethyl, methyl, hydroxyl, fenyl nebo fenyl monosubstituovaný atomem bromu, chloru nebo fluoru nebo

2) R²² a R²³ jsou atom vodíku a R²⁴ a R²⁵ jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

3) R²² a R²⁴ jsou atomy vodíku a R²³ a R²⁵ jsou na sobě nezávisle atom fluoru, chloru, bromu nebo trifluormethyl nebo

4) R²³ a R²⁵ jsou atomy vodíku a R²² a R²⁴ jsou na sobě nezávisle atomy chloru, fluoru nebo bromu nebo

5) R²³, R²⁴ a R²⁵ jsou atomy vodíku a R²² je atom chloru, fluoru nebo bromu,

R¹³ a R¹⁴ jsou na sobě nezávisle atomy vodíku, chloru, fluoru, bromu, methyl nebo methoxyl, přičemž

1) jeden ze substituentů R¹³ a R¹⁴ může být atom vodíku, jestliže a pouze jestliže druhý je methoxyl,

2) alespoň jeden ze substituentů R¹³ a R¹⁴ musí být methyl nebo methoxyl, ledaže

a) R²⁴ není atom vodíku a R²², R²³ a R²⁵ je atom vodíku nebo

b) R²² a R²⁴ jsou atomy vodíku a jeden nebo oba substituenty R²³ a R²⁵ jsou trifluormethyl,

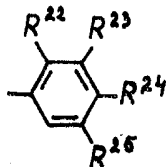
3) ani R²⁴ ani R²⁵ nejsou fenyl nebo substituovaný fenyl, ledaže R¹³ a R¹⁴ jsou methoxyly,

4) dva ze substituentů R²³, R²⁴ a R²⁵ jsou atomy vodíku, ledaže oba substituenty R¹³ a R¹⁴ jsou methyly nebo methoxyly,

5) oba substituenty R¹³ a R¹⁴ jsou metho-

xyly jestliže R je pyridyl, naftyl, furyl nebo thienyl.

V rámci výše uvedené skupiny, výhodnější skupina zahrnuje sloučeniny, kde R^{12} je



a dále výhodná skupina zahrnuje sloučeniny, kde obě skupiny R^{13} a R^{14} jsou methoxyly.

Rozumí se, že postupem podle předloženého vynálezu se připravuje také řada ostatních různých typů nebo skupin sloučenin, které jsou použitelné pro přípravu insekticidních prostředků podle předloženého vynálezu. Například byly uvažovány následující výhodné skupiny sloučenin. Každý očíslovaný pododstavec uvedený níže popisuje nezávislou skupinu sloučenin, v každé skupině variabilní substituenty mají obecný význam uvedený ve vzorci I, pokud není uvedeno výše. V pododstavcích uvedených níže, každý obecný význam jako je fenyl, zahrnuje také substituované formy uvedených skupin.

Sloučeniny kde:

- 1) R je fenyl
- 2) R je fenyl nebo pyridyl,
- 3) je pyridyl, thienyl, furyl, benzothienyl, benzofuryl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 4) R je fenyl nebo naftyl,
- 5) R je pyridyl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 6) R je thienyl, furyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 7) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu nebo trifluormethyl,
- 8) R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu,
- 9) R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl,
- 10) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku, a druhý je atom halogenu, trifluormethyl, methyl nebo methoxyl,
- 11) R^{10} a R^{11} je methoxyl,
- 12) R^{10} a R^{11} jsou na sobě nezávisle methyl nebo methoxyl,
- 13) R^{10} a R^{11} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu.

Sloučeniny pododstavce 11 výše, kde:

- 14) R je fenyl,
- 15) R je fenyl nebo pyridyl,
- 16) R je pyridyl, thienyl, furyl, benzothienyl, benzofuryl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,

17) R je fenyl nebo naftyl,

18) R je pyridyl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,

19) R je thienyl, furyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,

20) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu nebo trifluormethyl,

21) R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu,

22) R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl,

23) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu, trifluormethyl, nebo methoxyl.

Sloučeniny pododstavce 12 výše, kde:

- 24) R je fenyl,
- 25) R je fenyl nebo pyridyl,
- 26) R je pyridyl, thienyl, furyl, benzothienyl, benzofuryl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 27) R je fenyl nebo naftyl,
- 28) R je pyridyl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 29) R je thienyl, furyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 30) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu nebo trifluormethyl,
- 31) R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu,
- 32) R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl,
- 33) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu, trifluormethyl, methyl nebo methoxyl.

Sloučeniny pododstavce 13 výše, kde:

- 34) R je fenyl,
- 35) R je fenyl nebo pyridyl,
- 36) R je pyridyl, thienyl, furyl, benzothienyl, benzofuryl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 37) R je fenyl nebo naftyl,
- 38) R je pyridyl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 39) R je thienyl, furyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl,
- 40) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu nebo trifluormethyl,
- 41) R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu,
- 42) R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl,
- 43) jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom halogenu, trifluormethyl, methyl nebo methoxyl.

I když výše uvedené obecné vzorce jasně popisují sloučeniny obecného vzorce I, jsou

následující typické příklady uvedeny pro zajištění plné srozumitelnosti pro zemědělské chemiky.

N-[5-(6-chlor-3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-chlor-3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4,5-dibrom-3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(5-brom-2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-chlor-2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(5-brom-3-chlor-2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3,4,5-trichlor-2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(5-chlor-2-furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(5-brom-3-thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(5-methyl-2-thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-chlor-1-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-brom-1-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-fluor-2-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-trifluormethyl-2-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-brom-6-fluorbenzamid,

N-[5-(3-bromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-fluor-6-methylbenzamid,

N-[5-(3-jodfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-fluor-6-methoxybenzamid,

N-[5-(3-methylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-chlor-6-methylbenzamid,

N-[5-(3-hydroxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-brom-6-methylbenzamid,

N-[5-(3-fenylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-(5-[3-(3-fluorfenyl)fenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid,

N-(5-[4-(3-bromfenyl)fenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid,

N-(5-[4-(2-chlorfenyl)fenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid,

N-(5-[3-(4-chlorfenyl)fenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3,4-dibromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(3-brom-4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(3,4-difluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3,5-difluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(3,5-dibromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-chlor-5-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-brom-5-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(2,4-dibromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-difluorbenzamid,

N-[5-(2-brom-4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-brom-2-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxybenzamid,

N-(5-[5-chlor-2-benzo(b)thienyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-benzothiazolyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-chinclyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-chinolyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid,

N-[5-(2-bromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(6-chlor-1-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(5-fluor-2-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(7-trifluormethyl-1-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4,5,6-trichlor-3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-brom-4,6-dichlor-3-pyridyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(3,4,5-tribrom-2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(3-brom-4,6-dichlor-2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-methyl-2-thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(4-brom-5-methyl-2-thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(4,5-dichlor-2-thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-benzoxazolyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-benzo(b)thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-benzo(b)furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(5-isoxazolyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(2-thiazolyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-jodfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-chlor-6-methoxybenzamid,

N-[5-(4-jodfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid,

N-[5-(3-jodfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-brom-6-methylbenzamid,

N-[5-(5-trifluormethyl-2-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(4-chlor-1-naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(2-furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(5-brom-3-furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxy-6-methylbenzamid,

N-[5-(6-brom-2-benzo(b)thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-methyl-2-benzo(b)thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(5-chlor-2-benzo(b)furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(7-methyl-2-benzo(b)furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

Výhodné sloučeniny obecného vzorce I jsou:

N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,

N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

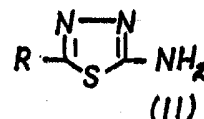
N-[5-(3-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

N-[5-(3-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, a

N-[5-(3,5-bis-(trifluormethyl)-fenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,

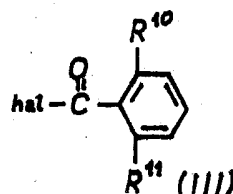
N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Sloučeniny obecného vzorce I se připraví postupy, které jsou známé nebo které jsou analogické známým postupům. Veškeré sloučeniny se snadno připravují acylací 2-amino-5-R-substituovaných 1,3,4-thiadiazolů obecného vzorce II



kde

R má význam definovaný výše ve vzorci II, benzoylhalogenidem obecného vzorce III



kde

hal je atom chloru nebo bromu a R^{10} a R^{11} mají význam uvedený ve vzorci I a případně se redukuje sloučenina vzorce I, kde R^8 je nitroskupina, za vzniku sloučeniny kde R^8 je aminoskupina a dále se případně acyluje sloučenina, kde R^8 je aminoskupina za vzniku sloučeniny, kde R^8 je acetamidorskupina.

Acylační stupeň se provádí v přítomnosti báze v reakčním rozpouštědle jako je tetrahydrofuran, dimethylformamid, dimethylsulfoxid nebo diethyether. Výhodnou bází je hydrid sodný, i když se mohou použít organické báze, jako je pyridin, triethylamin a triethanolamin, jakož i anorganické báze včetně hydroxidu sodného, uhličitanu draselného a hydrogenuhličitanu lithného.

Teplotní rozmezí reakce se pohybuje od asi -10°C do asi 50°C , s výhodou od asi 0°C do asi 25°C .

Aminothiadiazoly, jakožto meziprodukty se připravují reakcemi, které jsou běžně známé. Obecně se připravují buď oxidační cyklizací thiosemikarbazonu, s výhodou chloridem železitým nebo dehydratační cyklizací thiosemikarbazidu silnou kyselinou. Viz například Rao, citace výše a Cebalo, citace výše.

Sloučeniny s aminoskupinou nebo acetamidorskupinou na fenylu R se s výhodou připravují tak, že se nejprve připraví odpovídající nitrosubstituovaná sloučenina a pak se redukuje nitroskupina hydrogennačně za použití hydrogennačního katalyzátoru, s výhodou katalyzátoru vzácného kovu za vzniku amino-substituované sloučeniny. Aminoskupina se pak acyluje acetanhydridem nebo acetylhalogenidem za vzniku acetamidosubstituované sloučeniny.

Jak je organickým chemikům známo, veškeré výchozí sloučeniny používané při přípravě sloučenin vzorce I jsou připravené známými způsoby.

Následující příklady popisují syntézy typických sloučenin a následující přípravy popisují syntézy typických výchozích sloučenin. Ve všech příkladech byly sloučeniny identifikovány NMR analýzou, elementární mikroanalýzou a v některých případech infračervenou a hmotovou spektroskopií.

Následující příprava popisuje typickou přípravu výchozího thiadiazolu oxidativní cyklizací chloridem železitým.

Příprava 1

2-Amino-5-(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol

9,0 g thiosemikarbazonu 4-pyridylaldehydu se přidá k 450 ml ethanolu a přidá se 54 g hexahydrátu chloridu železitého. Směs se míchá při varu jednu hodinu, ochladí se a rozpouštědlo se odstraní ve vakuu. Odparek se smíchá s 40 ml studené koncentrované kyseliny chlorovodíkové a směs se nechá stát přes noc v mrazáku. Směs se pak

filtruje, pevné podíly se promyjí třemi 15 ml dávkami koncentrované kyseliny chlorovodíkové a rozpustí se ve vodě. Přidáním hydroxidu sodného se pH směsi upraví na 8,0 a směs se filtruje znovu. Pevné podíly se promyjí ethanolem. Promývací kapalina se odpaří k suchu a vzniklý odparek se krystaluje z acetonu. Spojený výtěžek je 1,3 g 234 až 236°C .

Vypočteno:

% C 47,18, % H 3,39, % N 31,44;

Nalezeno:

% C 47,02, % H 3,45, % N 31,39.

Následující přípravy objasňují přípravu výchozích sloučenin dehydratační cyklizací methansulfonovou kyselinou a kyselinou sírovou.

Příprava 2

2-Amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol

50 g 1-(4-chlorbenzoyl)thiosemikarbazidu se pomalu za míchání přidá k 330 g methansulfonové kyseliny, přičemž teplota se udržuje pod 35°C . Směs se míchá 5 hodin po skončení přidávání, načež se nalije do litru ledové vody. Hydroxidem amonným se pH směsi upraví na 7,5 a vysrážené pevné látky se odfiltrují a vysuší. Pevné podíly se pak překrystalují z ethanolu. Opakovanou krystalizací se získá 33,3 g 2-amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazolu, který byl identifikován NMR-analýzou.

Vypočteno:

% C 45,39, % H 2,86, % N 19,85;

Nalezeno:

% C 45,61, % H 3,12, % N 19,70.

Příprava 3

2-Amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol

K 48 g koncentrované kyseliny sírové se při teplotě místnosti pomalu přidá 4,78 g 1-(4-chlorbenzoyl)thiosemikarbazidu. Během přidávání teplota stoupne přibližně o 10°C . Směs se míchá při teplotě místnosti 6 hodin po skončení přidávání. Reakční směs se pak nalije do ledu, zalkalizuje se hydroxidem amonným na pH 7,5 a přefiltruje se. Vysušené pevné podíly se překrystalují z ethanolu a získá se 2,4 g 2-amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazolu, t. t. 221°C .

Vypočteno:

% C 45,39, % H 2,86, % N 19,85;

Nalezeno:

% C 45,28, % H 2,63, % N 20,02.

Následující příklady uvádějí typickou acy-

laci aminothiadiazolů za vzniku sloučenin podle předloženého vynálezu.

Příklad 1

N-[5-(4-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid

K 4 g 2-amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazolu v 200 ml tetrahydrofuranu se při teplotě místnosti přidá za chlazení a míchání 1,85 g 50% hydridu sodného v oleji. Chladicí plášť se odejme a reakční směs se míchá 15 minut, načež se přikape 4,8 g 2,6-dichlorbenzoylchloridu. Směs se míchá ještě jednu hodinu a přebytek hydridu sodného se rozloží přidáním vody. Rozpouštědlo se odpaří a odparek se suspenduje ve vodě a okyselit kyselinou chlorovodíkovou. Pevné podíly se odstraní z kyselého roztoku filtrací, vysuší se a krystalizací z ethylacetátu se získají 4 g N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamidu t. t. nad 260 stupňů Celsia.

Vypočteno:

% C 46,84, % H 2,10, % N 16,92;

Nalezeno:

% C 46,60, % H 1,90, % N 10,75.

Příklad 2

N-[5-(3-Hydroxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid

K 1,9 g 2-amino-5-(3-hydroxyfenyl)-1,3,4-thiadiazolu v 100 ml pyridinu se přidá 2,2 gramu 2,6-dimethoxybenzoylchloridu. Reakční směs se míchá tři hodiny za chlazení tak, aby se teplota udržovala pod 30 °C. Těkavé podíly se odpaří ve vakuu a odparek se zředí vodou. Vodná směs se míchá tři hodiny pevně podíly se oddělí a krystalizací z acetonu se získá 1,3 g N-[5-(3-hydroxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, t. t. 243 až 245 °C.

Vypočteno:

% C 57,13, % H 4,23, % N 11,76;

Nalezeno:

% C 57,38, % H 4,36, % N 12,01.

Syntéza následujících příkladů sloučenin se provádí postupem podle příkladů 1 a 2. V každém příkladu uvedeném výše, jsou substituenty aminothiadiazolu a benzoylhalogenidu zřejmý z názvu produktu. Příklady sloučenin jsou nejprve pojmenovány a pak jsou v tabulce uvedena množství reakčních komponent, teploty tání, výtěžky a elementární analýzy produktů.

Příklad 3

N-[5-(1-Naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 4

N-[5-(2,4-Dichlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 5

N-[5-(4-Hydroxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 6

N-[5-(3,5-Dichlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 7

N-[5-(3-Fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 8

N-[5-(4-Pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 9

N-[5-(4-Kyanofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 10

N-[5-(3,5-bis(Trifluormethyl)fenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6 dimethoxybenzamid.

Příklad 11

N-[5-(2-Fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 12

N-[5-Fenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid.

Příklad 13

N-[5-(4-Trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid.

Příklad 14

N-[5-(4-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-chlor-6-methylbenzamid.

Příklad 15

N-[5-(4-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-difluorbenzamid.

Příklad 16

N-[5-(4-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 17

N-[5-(4-Bromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid.

Příklad 18

N-[5-(4-Fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dichlorbenzamid.

Příklad 19

N-[5-(4-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 20

N-[5-(3,4-Dichlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 21

N-[5-(4-Fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 22

N-[5-(4-Trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 23

N-[5-(4-Bromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 24

N-(5-Fenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 25

N-[5-(4-Fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 26

N-[5-(2-Thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 27

N-[5-(2-Furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 28

N-[5-(4-Methylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 29

N-[5-(4-Fenylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 30

N-[5-(3-Trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 31

N-[5-(3-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 32

N-[5-(4-Trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 33

N-(5-Fenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 34

N-[5-(4-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2-methoxybenzamid.

Příklad 35

N-[5-(3-Trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 36

N-(5-[4-chlorfenyl]fenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 37

N-(5-[4-Fluorfenyl]fenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 38

N-[5-(4-Bromfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 39

N-(5-[3,5-bis(Trifluormethyl)fenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 40

N-[5-(2-Naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 41

N-[5-(3,4-Dichlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 42

N-[5-(3-Hydroxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 43

N-[5-(4-Methoxyfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 44

N-[5-(4-Nitrofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 45

N-[5-(3-Chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 46

N-[5-(2-Naftyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-
-dimethylbenzamid.

Příklad 47

N-(5-[3,5-bis(Trifluormethyl)fenyl]-1,3,4-
-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethylbenzamid.

Příklad 48

N-[5-(3-Thienyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-
-dimethoxybenzamid.

Příklad 49

N-[5-(3-Furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-
-dimethoxybenzamid.

Příklad 50

N-[5-(5-Brom-2-furyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 51

N-[5-(4-Jodfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-
-dimethoxybenzamid.

Příklad 52

N-[5-(5-Brom-3-pyridyl)-1,3,4-thiadiazol-2-
-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 53

N-[5-(5-Chlor-2-thienyl)-1,3,4-thiadiazol-
-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

Příklad 54

N-[5-(3-Isoxazolyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-
-dimethoxybenzamid.

příklad č.	Amino- thiadiazol g	Benzoyl- chlorid g	Produkt g	T. t. °C	% C	% H	% N
3	2,3	2,2	2,0	209—210	64,24	4,58	10,88
4	2,5	2,2	2,3	>260	49,56	3,17	10,30
5	2,0	2,3	1,5	>260	57,38	4,45	11,55
6	2,5	2,2	2,5	249—251	49,89	3,25	10,49
7	2,0	2,2	2,3	216—218	57,00	4,07	11,75
8	1,3	1,6	1,5	241—243	55,89	4,11	16,06
9	2,0	2,2	1,8	>260	58,82	3,85	15,09
10	3,2	2,2	2,1	236—237	48,01	2,81	9,07
11	2,0	2,2	1,6	248—249	57,12	3,74	11,77
12	3,5	4,5	3,0	232—237	51,22	2,59	11,99
13	2,3	2,4	2,3	>260	45,96	1,90	9,96
14	2,0	2,0	2,5	258—260	52,61	2,91	11,58
15	2,0	2,0	0,8	>260	50,97	2,57	11,86
16	2,0	2,0	1,8	247—249	59,42	4,22	11,94
17	2,4	2,4	2,8	>260	42,27	2,13	9,58
18	2,0	2,4	1,8	254—256	47,84	4,55	11,24
19	2,1	2,3	2,6	238—240	54,12	4,07	11,11
20	2,4	2,0	1,9	>260	54,35	3,66	11,16
21	2,0	2,0	1,7	231—233	62,16	4,52	12,70
22	2,3	2,0	1,9	240—242	57,19	4,04	11,30
23	2,4	2,0	0,5	250—252	52,23	3,80	11,11
24	2,7	3,0	2,8	248—250	65,72	4,77	13,28
25	2,0	2,3	1,9	248—251	57,11	3,95	11,53
26	2,0	2,4	2,6	256—259	52,06	3,92	11,74
27	2,0	2,6	1,6	233—235	54,39	4,12	12,52
28	2,6	3,1	3,1	228—230	60,63	4,77	11,66
29	2,5	2,3	2,4	236—239	66,02	4,92	10,39
30	2,7	2,9	2,8	183—185	52,59	3,43	10,49
31	2,5	2,9	1,3	213—214	54,60	4,02	11,38
32	2,4	2,2	3,0	217—220	52,56	3,37	10,37
33	1,8	2,2	2,0	253—255	60,09	4,77	11,99
34	2,1	1,9	2,3	214—216	55,40	3,63	11,91
35	2,4	2,0	1,8	>260	57,10	3,82	11,19
36	3,3	2,4	1,9	259—261	55,45	3,53	8,84
37	2,9	2,4	1,0	259—261	61,02	3,84	9,36
38	2,6	2,2	2,4	240—243	48,36	3,55	10,29
39	1,6	1,1	1,4	255—257	63,08	4,19	10,00
40	2,3	2,2	2,2	230—232	64,43	4,66	11,01
41	2,5	2,2	2,5	255—257	50,04	3,24	10,25
42	1,9	2,2	1,3	243—245	57,38	4,36	12,01
43	2,5	2,0	2,4	239—241	58,29	4,88	11,46
44	2,7	2,9	1,8	>260	53,07	3,51	14,36
45	2,1	1,9	2,0	>260	59,24	4,27	12,17
46	2,3	1,9	1,3	235—237	69,91	4,95	11,43
47	3,1	1,8	2,0	230—232	51,16	2,68	9,36
48	1,8	2,2	1,6	>260	52,13	3,82	12,06
49	1,7	2,2	2,1	255—257	54,23	4,22	12,44
50	1,5	1,3	1,7	207—209	43,72	3,10	10,18
51	1,7	1,3	2,7	180—182	43,85	3,12	8,85
52	2,6	2,2	2,6	259—261	45,89	3,21	13,02
53	1,0	1,1	1,5	259—260	47,46	3,36	11,14
54	0,5	0,6	0,3	228—229	50,39	3,85	16,62

Následující příklady objasňují přípravu amino- a acetamido-substituovaných sloučenin.

Příklad 55

N-[(4-Aminofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid

3,6 g nitrofenylsloučeniny připravené v příkladu 44 se hydrogenuje v tetrahydrofuranu v přítomnosti 5 % paládia na uhlí jako katalyzátoru. Po hydrogenaci se rozpouštědlo odpaří k suchu ve vakuu a odparek se překrystaluje z ethylacetátu. Katalyzátor se promyje ethanolem a dimethylformamidem a rozpouštědlo se odpaří k suchu. Odparek se pak překrystaluje z ethylacetátu a ze spojených překrystalovaných produktů se získá 1,8 g N-[(4-aminofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamidu t. t. 232 až 234 °C.

Vypočteno

% C 57,30, % H 4,49, % N 15,73

Nalezeno

% C 56,95, % H 4,67, % N 15,41

Příklad 56

N-[5-(4-Acetamidofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid

0,5 g produktu podle příkladu 55 se rozpustí v 20 ml pyridinu a přidá se 0,2 ml acethydridu v 5 ml tetrahydrofuranu, přičemž reakční směs se ochladí tak, aby se teplota udržovala pod 35 °C. Po skončení přidávání se směs míchá 16 hodin při teplotě místnosti a odpaří se k suchu za vakuu. Odparek se překrystaluje z ethylacetátu a získá se 0,25 g N-[5-(4-acetamidofenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, t. t. 211 až 213 °C.

Vypočteno

% C 57,42, % H 4,31, % N 14,10

Nalezeno

% C 57,70, % H 4,61, % N 13,80.

Sloučeniny vzorce I byly testovány na živý hmyz, aby se stanovil rozsah jejich insekticidní účinnosti. V následujících testech jsou uvedeny typické pokusy a získané výsledky.

V mnoha případech byly provedeny opakované testy za použití jedné aplikační dávky a výsledky těchto testů byly zprůměrovány. Prázdná místa u dat tabulek uvedených níže udávají, že při uvedené aplikační dávce nebyly provedeny žádné testy. Sloučeniny byly identifikovány čísly příkladů.

Test 1

Test na *Epilachna varivestis* a *Spodoptera eridania*

Každá testovaná sloučenina byla upravena tak, že 10 mg sloučeniny se rozpustí v 1 ml rozpouštědla sestávajícího ze směsi bezvodého ethanolu a acetonu 1 : 1 obsahujícího 23 g Toximul R a 13 g Toximul S na 1 litr. (Toximul R a S jsou obchodní značky pro směsi sulfonátových neiontových povrchově aktivních látek produkováných firmou Stepan Chemical Co., Northfield, Illinois, USA). Každý vzorek se pak disperguje v 9 ml vody a připraví se tak koncentrace 1000 ppm testované sloučeniny. Tato disperse se pak ředí vodou a připravují se případně nižší koncentrace. Disperse se stejnoměrně nastříkají na desetidenní rostliny fazolí a rostliny se ponechají uschnout.

Listy se z rostliny odejmou a konce listů se obalí vatou namočenou ve vodě. Dva listy se umístí do každé z 100 mm Petriho misky z umělé hmoty a do každé z nich se vloží 5 larev *Epilachna varivestis* v druhém nebo třetím instaru nebo 5 larev *Spodoptera eridania* v druhém nebo třetím instaru. Pro každou testovanou sloučeninu byly použity tři misky. Misky byly ponechány 4 dny při teplotě 25 °C s 51% relativní vlhkostí, načež bylo provedeno první hodnocení insekticidní účinnosti. Některé z misek byly ponechány ještě další tři dny, kdy bylo provedeno další hodnocení.

Insekticidní účinnost byla hodnocena podle následující stupnice, přičemž byly srovnávány kontroly s rozpouštědly a neošetřené kontroly.

- 0 = žádná uhynulá larva
- 1 = 1 až 7 uhynulých larev
- 2 = 8 až 14 uhynulých larev
- 3 = 15 uhynulých larev

Následující tabulka uvádí výsledky testů typických sloučenin.

Tabulka 1

Sloučenina podle příkladu č.	Množství ppm	Epilachna varivestis		Spodoptera eridania	
		4 dny	7 dní	4 dny	7 dní
1	1000	0	1	3	3
	100	0	0	1	1
3	1000	1	2	2	2
	100	0	1	0	1
4	1000	1	2	2	2
	100	1	1	1	0
5	1000	1	2	0	0
	100	1	2	0	0
6	1000	0	0	3	3
	100	0	0	2	3
	50			1	2
	25			0	2
7	1000	1	2	3	3
	100	0	2	2	2
8	1000	2	3	2	3
	100	0	0	0	0
9	1000	0	0	2	2
	100	0	0	0	0
10	1000	1	1	3	3
	100	0	1	3	3
	50	1	1	3	3
	25	2	2	2	3
	10	1	1	2	2
	5	0	1	1	2
11	1000	2	3	3	2
	100	1	2	1	0
	50	1	2	0	0
	25	1	2	0	0
12	1000	0	0	3	2
	100	0		0	0
13	1000	0	0	3	3
	100	0	0	1	1
14	1000	1	2	3	3
	100	1	1	2	2
15	1000	0	0	2	2
	100	0	0	0	0
16	1000	2	2	3	3
	100	1	2	2	3
	50	2	3	1	2
	25	1	2	1	1
17	1000	0	0	2	2
	100	0	0	0	0
18	1000	0	0	3	3
	100	0	0	1	1
19	1000	2	3	3	3
	100	2	2	3	3
	50	2	2	2	2
	25	2	2	1	2
	10	1	2	0	1
20	1000	1	1	0	3
	100	0	0	0	0
21	1000	1	2	3	3
	100	2	2	2	3
	50	2	3	2	2
	25	2	3	1	2
	20	1	3	1	2
	10	1	2	1	1
22	1000	2	3	3	3
	100	1	2	2	2
	50	0	1	1	2
	25	0	1	0	1

198217

Sloučenina podle příkladu č.	Množství ppm	Epilachna varivestis		Spodoptera eridania	
		4 dny	7 dní	4 dny	7 dní
23	1000	2	2	3	3
	100	1	2	2	2
	50	1	2	1	2
	25	1	1	0	0
24	1000	1	2	2	3
	100	1	2	0	0
25	1000	2	3	3	3
	100	1	2	3	3
	50	1	2	2	2
	25	0	2	1	2
26	1000	1	0	3	2
	100	0	0	0	0
27	1000	2	2	2	2
	100	1	2	0	1
28	1000	1	3	2	2
	100	0	2	0	0
29	1000	0	0	3	3
	100	0	0	2	2
30	1000	2	2	3	3
	100	2	2	2	3
	50	2	2	2	2
	25	2	2	2	3
	10	1	2	2	2
	5			1	2
	2,5			1	1
31	1000	2	3	2	3
	100	2	2	2	2
	50			1	2
	25			1	1
32	1000	2	3	3	3
	100	2	2	3	3
	50	3	3	3	3
	25	3	3		
	10	2	3		
33	1000	2	3	3	3
	100	0	1	0	0
34	1000	0	1	3	3
	100	0	0	0	0
35	1000	2	2	2	2
	100	0	0	0	0
36	1000	0	0	2	3
	100	0	0	0	0
37	1000	0	0	3	3
	100	0	0	1	2
38	1000	0	2	1	3
	100	1	2	3	3
	50	1	3	1	2
	25	1	2	2	2
39	1000	0	0	3	3
	100	1	1	2	2
	50	0	1	2	2
	25	0	1	0	1
40	1000	0	1	2	1
	100	1	1	1	0
41	1000	1	1	3	3
	100	0	0	1	1
42	1000	1	2	0	0
	100	0	0	0	0
43	1000	2	0	2	0
	100	0	0	0	0
44	1000	2	0	2	0
	100	0	0	0	0

198217

Sloučenina podle příkladu č.	Množství ppm	Epilachna varivestis		Spodoptera eridania	
		4 dny	7 dní	4 dny	7 dní
45	1000	2	0	1	0
	100	0	0	0	0
46	1000	1	0	1	0
	100	0	0	0	0
47	1000	1	2	3	3
	100	0	0	3	3
48	1000	1	3	0	0
	100	0	0	0	0
49	1000	1	1	2	2
	100	0	0	0	0
50	1000	3	3	2	3
	100	1	2	3	3
51	1000	3	3	3	3
	100	2	3	2	2
	50	3	2	1	1
	10	1	2	1	1
52	1000	0	1	2	2
	100	0	0	0	1
53	1000	1	1	2	3
	100	0	0	1	1
54	1000	1		3	
	100	0		0	
55	1000	2	0	0	0
	100	0	0	0	0
56	1000	1	0	1	0
	100	0	0	0	0

Test 2

Test vývoje dospělců *Epilachna varivestis* z kukly

Tento test se provádí pro stanovení schopnosti sloučenin bránit vývoj dospělců *Epilachna varivestis* z kukly.

Sloučeniny se upraví postupem popsáním v testu 1 výše. Rostliny fazolí se ošetří postupem popsáním v testu 1 a listy ošetřených rostlin se použijí pro larvy třetího instaru *Epilachna varivestis*. Pro každou mís-

ku se použijí tři larvy. V případě potřeby se do misek přidají nové listy a larvy se udržují až do zakuklení, během asi 3 až 5 dnů. Kukly se pak umístí do čistých Petriho misek. Po 7 až 10 dnech se spočítá počet vyhlých dospělců a vypočítá se procento kontroly líhnutí ve srovnání s neošetřenou kontrolou a rozpouštědly jako kontrolou. Pro různé testy byl použit různý počet misek s larvami v každém případě veškeré misky byly spojeny pro stanovení procenta kontroly.

Tabulka 2

Sloučenina č.	Koncentrace ppm	% kontroly
16	100	100
	50	100
	25	100
	10	100
	100	100
19	100	100
	50	100
	25	100
	10	100
	100	100
21	100	100
	50	100
	25	100
	10	100
	100	100
22	100	100
	50	48
	25	3
	10	11
	100	100
25	100	100
	50	100
	25	100
	10	100
	100	100
30	100	100
	50	100
	25	100
	10	100
	100	100
31	100	100
	50	100
	25	100
	10	100
	100	93
32	50	50
	25	65
	10	50
	100	50

Test 3

Test životního cyklu *Epilachna varivestis*

Tento test byl proveden postupem podle testu 1, s tou výjimkou, že byly použity lar-

vy v poslední fázi třetího instaru. Larvy byly hodnoceny po třech dnech pro stanovení larvicidního účinku a počet vyvinulých dospělců byl stanoven spočítáním po úplném zakuklení a vyvinutí dospělců u neošetřené kontroly.

Tabulka 3

Sloučenina č.	Množství ppm	% kontroly larev	% kontroly vývoje dospělců
1	1000	60	12
	100	70	0
	50	60	0
	25	50	0

Test 4

Test životního cyklu *Epilachna varivestis*

Tento test byl proveden postupem podle metody popsané bezprostředně výše, s tou výjimkou, že byly použity larvy druhého instaru a výsledky byly hodnoceny 3., 8. a 21.

den po ošetření. První dvoje hodnocení uvádí larvicidní účinek, neboť larvy se dosud nepočaly kuklit. Dvacátýprvý den byly spočítány vylíhlí dospělci z kulek. V každém případě výsledky uvedené níže udávají procento kontroly ve srovnání s kontrolním pokusem.

Tabulka 4

Sloučenina č.	Množství ppm	3. den	Procento kontroly 8. den	21. den
1	1000	0	20	100
12	1000	0	0	42
13	1000	0	6	100
14	1000	0	100	100
19	1000	11	100	100
	100	22	100	100
	10	0	60	100
	1	0	0	71

Test 5

Test na *Phormia regina*

Každá testovaná sloučenina se upraví tak, že se 4 mg rozpustí v 0,4 ml acetonu a smísí se s 40 g homogenizovaných hovězích jater a získá se koncentrace 100 ppm, nižší koncentrace sloučenin se připravují použitím acetonového roztoku obsahujícího příslušná množství sloučeniny.

Zpracovaná játra se rozdělí do dvou 250 ml baněk z umělé hmoty a každá dávka se infikuje dvoudenními larvami *Phormia regina*. Játra se umístí na vrstvu dřevěných hoblínek a převrství se další dávkou hoblí-

nek. Veškeré baněky včetně baněk s rozpouštědly a neošetřenou kontrolou se udružují v místnosti s kontrolovanou teplotou a vlhkostí až do zakuklení. Veškeré kukly se pak odstraní, umístí se do čistých Petriho misek z umělé hmoty a udržují se v nich dokud se nevylíhnou dospělé mouchy z kontrolních kulek.

Počet kulek na baněku se spočítá v době, kdy se tyto umístí do Petriho misek. Počet vylíhlých dospělců na misku se také spočítá a procento kontroly dospělců je uvedeno v tabulce 5 níže.

Tento test prokazuje účinnost typických sloučenin na *Phormia regina*.

Tabulka 5

Sloučenina č.	Množství ppm	% kontroly dospělců
16	100	0
	10	0
	1	0
19	100	100
	10	15
	1	0
21	100	45
	10	0
	1	0
22	100	25
	10	0
	1	0
25	100	100
	10	45
	1	0
30	100	20
	10	0
	1	0
31	100	10
	10	0
	1	0
32	100	25
	10	0
	1	0

Test 6

Larvicidní test *Galleria mellonella*

Tento test byl proveden pro stanovení účinku určitých sloučenin na *Galleria mellonella*, parazitu včelích úlů.

Sloučenina v množství dostatečném pro požadovanou koncentraci se rozpustí v 5 ml acetonu a smísí se s 49 g diety složené z

25 g dětské ovesné kaše, 10,6 ml medu a 8,0 ml glycerinu, 5,3 ml vody a 0,5 ml kapalných vitaminů. Aceton se nechá odpařit a ošetřená potrava se rozdělí do tří Petriho misek a do každé se přidá po pěti larvách druhého a třetího instaru. Misky se udržují sedm dní za kontrolovatelných podmínek a stanoví se procento kontroly larev ve srovnání s kontrolami.

Tabulka 6

Sloučenina č.	Množství ppm	% kontroly
19	500	0
	100	0
	50	0
	25	0
	12,5	0
16	500	100
	100	100
	50	100
	25	13
	12,5	0
21	500	100
	100	100
	50	0
	25	0
	12,5	0
22	500	100
	100	100
	50	86
	25	13
	12,5	0
25	500	100
	100	100
	50	13
	25	0
	12,5	0
30	500	100
	100	100
	50	0
	25	0
	20	0
	12,5	13
	10	0
	5	0
31	2,5	0
	500	0
	100	0
	50	0
	25	0
32	12,5	0
	500	100
	100	13
	50	0
	25	0
	20	7
	12,5	0
	10	0
	5	0
	2,5	0

Test 7

Sterilizační test na *Epilachna varivestis*

Tento test se provádí tak, že se dospělci *Epilachna varivestis* ponechají na rostlinách fazole ošetřených disperzí 1000 ppm typické sloučeniny vzorce I. Dospělci se ponechají na těchto rostlinách až do té doby, kdy samice počnou klást vajíčka, chomáčky vajíček od 20 do 30 vajíček se sejmou a inkubují. Žádné z vajíček dospělců živých na rostlinách ošetřených sloučeninou podle příkladu 30 se nevyvíhne. Sloučenina úplně sterilizuje broky živé na ošetřených listech.

Test 8

Test na *Lepidoptera* na poli růžičkové kapusty

Sloučeniny vzorce I se testují proti škůd-

Slouče- nina č.	Množství kg/ha	<i>Pieris rapae</i>	Procenta kontroly <i>Trichoplusia ni</i>	celkem <i>Lepidoptera</i>
10	0,14	91	72	83
	0,28	100	31	72
	0,56	100	66	86
	1,1	100	79	92
16	0,14	40	0	11
	0,28	49	52	50
	0,56	72	17	50
	1,1	91	45	72
19	0,14	49	24	39
	0,28	77	38	61
	0,56	67	45	58
	1,1	91	52	75
30	0,14	44	17	33
	0,28	77	59	69
	0,56	95	24	67
	1,1	91	59	78
32	0,14	95	72	86
	0,28	86	52	72
	0,56	95	72	86
	1,1	100	31	72

Test 9

Test na *Pieris rapae* na růžičkové kapustě

Tento test se provádí postupem podle me-

cům čeledi *Lepidoptera* na poli růžičkové kapusty. Rostliny růžičkové kapusty se přesadí na polní pozemky a ošetření počne asi čtyři týdny po přesazení.

Sloučeniny jmenované v tabulce níže se upraví na smáčitelné prášky a dispergují se ve vodě na koncentrace uvedené níže, přičemž disperze se stříkají v množství asi 1000 litrů na hektar.

Sloučeniny se aplikují třikrát v sedmidenních intervalech a hmyz napadající rostliny se spočítá sedmý den po třetí aplikaci.

Kontrola hmyzu získaná použitím sloučeniny je popsána v tabulce níže jako procento redukce počtu hmyzu ve srovnání k počtu hmyzu napadajícího neošetřené kontrolní rostliny.

Růžičková kapusta je přednostně napadána dvěma druhy *Pieris rapae* a *Trichoplusia ni*. Kontrola těchto dvou druhů je uvedena v tabulce níže jako kontrola všech druhů *Lepidoptera*.

tody popsané v testu 8, s tou výjimkou, že sloučeniny se aplikují pouze dvakrát místo třikrát. Jediný hmyz sledovaný u tohoto testu byl *Pieris rapae*.

Sloučenina č.	Množství kg/ha	Procento kontroly
10	0,28	97
	0,56	97
	1,1	100
	2,2	100
16	0,28	65
	0,56	81
	1,1	94
	2,2	97
19	0,28	66
	0,56	81
	1,1	97
	2,2	97
30	0,28	75
	0,56	88
	1,1	97
	2,2	97
32	0,28	97
	0,56	100
	1,1	100
	2,2	100

Následující test byl proveden podle výše popsaných testů, přičemž byl testován známý insekticid Dimilin, N-(4-chlorfenylami-

nokarbonyl)-2,6-difluorbenzamid. Výsledky při různých koncentracích jsou uvedeny níže.

Množství ppm	Epilachna varivestis		Spodoptera eridania	
	4 dny	7 dní	4 dny	7 dní
1000	3		1	0
1000	2		1	0
100	0		0	
100	1		0	

Výše uvedená data ukazují na silný insekticidní účinek sloučenin vzorce I. Entomologům bude tedy zřejmé, že sloučeniny jsou široce použitelné pro kontrolu hmyzu různých řádů, které nepříznivě ovlivňují lidstvo a jeho ekonomické podnikání.

Například sloučeniny jsou použitelné pro kontrolu Coleoptera jako jsou *Anthonomus grandis*, *Crambus caliginosellus*, *Oulema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Hypera postica*, *Anthrenus scrophulariae*, *Tribolium confusum*, *Lycidae species*, *Agriotes species*, *Sitophilus oryzae*, *Nodonta puncticolis* a *Conotrachelus neruphar*; Diptera jako jsou *Musca domestica*, *Stomoxys calcitrans*, *Haematobia irritans*, *Phormia regina*, *Hylemya brassicae* a *Psila rosae*; Lepidoptera, jako jsou *Laspeyresia pomonella*, *Euxoa species*, *Plodia interpunctella*, *Tartrididae species*, *Heliothis zea*, *Ostrinia nubilalis*, *Helula rogatalis*, *Trichoplusia ni*, *Thyridopteryx ephemeriformis*, *Malacosoma americanum* a *Spodoptera frugiperda*; a Orthoptera, jako jsou *Blattella germanica* a *Periplaneta americana*.

Sloučeniny jsou použitelné pro redukci populace hmyzu tím, že se aplikuje insekticidní množství jedné ze sloučenin na látku, kterou hmyz přijme s potravou.

Hmyz může pozřít sloučeninu tím že se sloučenina nanese na jakoukoli látku, kterou hmyz žere. Například hmyz zamořující

rostliny se snadno kontroluje tím, že se sloučenina nanese na části rostlin, které hmyz žere, zejména na listy. Hmyz, který napadá a žere textil, papír, dřevěné produkty a pod. se snadno kontroluje nanesením sloučeniny na tyto produkty. Sloučeniny se mohou stejně účinně použít pro ochranu skladovaného obilí a semen.

Je nutno se zmínit, že sloučeniny brání tvorbě následujících stupňů vývoje hmyzu, který tyto sloučeniny pozřel. Například jestliže dospělý hmyz sežere tyto sloučeniny, jsou dospělci převážně neovlivněni ale kladou sterilní vajíčka. Jestliže larva konzumuje tyto sloučeniny, uhynie, aniž by se přeměnila na následující larvální stupeň. Larvy posledního stupně, které konzumují sloučeniny se zakuklí, ale uhynou ve formě kukly.

Entomologům je známo, že není na závaždu jestliže sloučenina vzorce I nutně nevede k vyhubení veškeré populace hmyzu.

V některých případech samozřejmě celá populace se zahubí. V jiných případech část hmyzu se zahubí a ostatní přežijí ošetření sloučeninou. Velikost části populace, která uhynie, závisí na druhu hmyzu, druhu použité sloučeniny, na aplikovaném množství, na životnosti hmyzu, na počasí a ostatních faktorech, které jsou známé entomologům.

Tak výraz „snížení populace hmyzu“ se rozumí jako snížení počtu živých organismů hmyzu, který v některých, ale ne ve

všech případech způsobuje vymizení populace ošetřeného hmyzu.

Velikost snížení populace hmyzu způsobené sloučeninou závisí samozřejmě na aplikovaném množství sloučeniny. Ve všech případech se musí použít alespoň insekticidně účinné množství. Výraz „insekticidně účinné množství“ se používá pro popis množství, které je dostatečné pro měřitelné snížení ošetřené populace hmyzu. Insekticidně účinná množství se pohybují v rozmezí od 1 do 1000 ppm.

Aplikované množství insekticidů se běžně vyjadřuje jako koncentrace insekticidu v disperzi, ve které se aplikuje. Aplikované množství se měří tímto způsobem, protože je výhodné nanést dostatečné množství disperze tak, aby se pokrylo listí nebo jiné látky, které mají být ošetřeny tenkou vrstvou disperze. Množství disperze, které se nanáší tak, že závisí na povrchové ploše látky, které má být ošetřeno a množství látky závisí na jeho koncentraci v disperzi.

Disperze ve kterých se sloučeniny nanášejí se připravují z typických insekticidních prostředků, které jsou však nové, protože obsahují nové sloučeniny podle předloženého vynálezu.

Nejvíce používané jsou vodné disperze připravené smíšením malých množství koncentrovaných insekticidních směsí s příslušným množstvím vody tak, aby se získala požadovaná koncentrace sloučeniny. Tyto koncentrované ve vodě dispergovatelné prostředky, obsahující obecně od 5 do 90 procent sloučeniny, jsou běžně ve formě emulgovatelných koncentrátů nebo smáčitelných prášků.

Smáčitelné prášky obsahují dokonalou směs aktivní sloučeniny v inertním nosiči, která je směsí jemného inertního prášku a povrchově aktivních látek. Koncentrace aktivní sloučeniny je běžně od asi 10 procent do asi 90 procent hmotnostních.

Inertní prášek se běžně vybírá z attapulgitových hlinek, montmorillonitových hlinek a diatomických hlinek nebo čištěných křemičitanů. Účinné povrchově aktivní látky

obsažené v množství 0,5 % až 10 % vztaženo na smáčitelný prášek, jsou například sulfonované ligniny, kondensované naftalensulfonáty, naftalensulfonáty, alkylbenzensulfonáty, alkylsulfonáty a nelontové povrchově aktivní látky, jako jsou addukty ethylenoxidu na alkylfenol.

Typické emulgovatelné koncentráty sloučenin zahrnují běžné koncentrace sloučenin, jako je 50 až 500 g na litr kapaliny, ekvivalent 5 % až 50 %, rozpuštěné v inertním nosiči, který je směsí ve vodě nemísitelného organického rozpouštědla a emulgátoru.

Použitelná organická rozpouštědla zahrnují aromatické sloučeniny, zejména xyleny a petrolejové frakce, zejména vysokovroucí naftalenové a olefinické frakce petroleje, jako je těžká aromatická nafta. Stejně tak se mohou použít jiná organická rozpouštědla, jako jsou terpenická rozpouštědla včetně derivátů pryskyřic a komplexní alkoholy, jako je 2-ethoxyethanol. Vhodnými emulgátory pro emulgovatelné koncentráty se vybírají ze stejných typů a koncentrací jaké byly použity pro smáčitelné prášky.

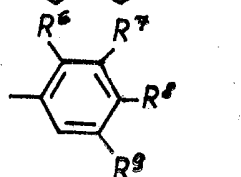
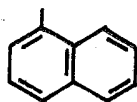
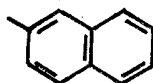
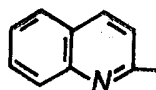
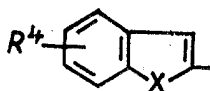
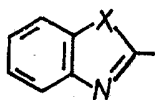
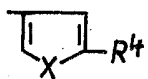
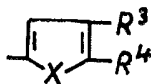
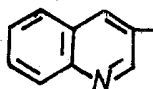
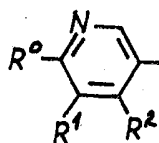
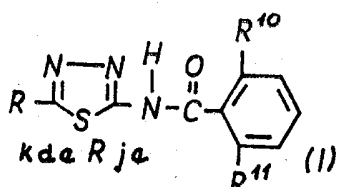
Stejně tak je praktické nanášet sloučeniny ve formě roztoků v příslušném organickém rozpouštědle, běžně v jemném petrolejovém oleji, jako olejové postřiky, které se široce používají v zemědělské chemii.

Dále se sloučeniny mohou aplikovat jako směsi ve formě poprašků a aerosolových preparátů. Popraše obsahují sloučeninu v jemně práškované formě dispergované v práškovém inertním nosiči. Nosič je běžně hlinka, jako je pyrofylit, bentonit nebo vulkanický nános nebo montmorillonit. Popraše běžně obsahují koncentrace sloučenin v rozmezí od asi 0,1 % do asi 10 %.

Aerosolové prostředky obsahují sloučeninu vzorce I rozpuštěnou v inertním nosiči, který je směsí propelentu, uzavřené v tlakové nádobě, ze které se směs rozptyluje rozprašovací tryskou. Směsí propelentu jsou buď nízkovroucí halogenované uhlovodíky, které se mohou smístit s organickými rozpouštědly nebo vodné suspenze tlakované inertními plyny nebo plynnými uhlovodíky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



kde

R^0 , R^1 a R^3 jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru nebo bromu, přičemž alespoň jedna ze skupin R^0 , R^1 a R^2 je atom chloru nebo bromu,

X je atom kyslíku nebo síry,

R^3 a R^4 jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru, bromu nebo methyl, přičemž R^3 je atom vodíku, jestliže X je atom kyslíku,

a buď

1) R^6 a R^7 jsou atomy vodíku, jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom vodíku, chloru, methoxyl, atom bromu, jodu, fluoru, trifluormethyl, methyl, hydroxyl, fenyl nebo fenyl monosubstituovaný atomem bromu, chloru nebo fluoru nebo

2) R^6 a R^7 jsou atomy vodíku a R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

3) R^6 a R^8 jsou atomy vodíku, R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atomy chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl nebo

4) R^7 a R^9 jsou atomy vodíku a R^6 a R^8 jsou na sobě nezávisle atomy chloru, fluoru nebo bromu nebo

5) R^7 , R^8 a R^9 jsou atomy vodíku a R^6 je atom chloru, fluoru nebo bromu, nebo

6) R^6 , R^7 a R^9 jsou atomy vodíku a R^8 je acetamid skupina, nitro skupina, aminoskupina nebo kyanoskupina,

R^{10} a R^{11} jsou na sobě nezávisle atom vodíku, atom chloru, fluoru, bromu, methyl nebo methoxyl,

přičemž

1) jeden ze substituentů R^{10} a R^{11} může být atom vodíku, jestliže a pouze jestliže druhý je methoxyl,

2) alespoň jeden ze substituentů R^{10} a R^{11} musí být methyl nebo methoxyl, ledaže

a) R^8 není atom vodíku a R^6 , R^7 a R^9 jsou atomy vodíku nebo

b) R^6 a R^8 jsou atomy vodíku a jeden nebo oba substituenty R^7 a R^9 jsou trifluormethyl,

3) ani R^8 ani R^9 nejsou fenyl, acetamid skupina, methoxyl, nitro skupina, aminosku-

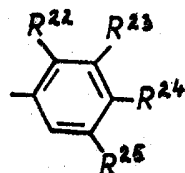
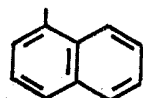
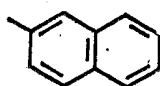
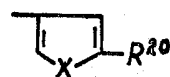
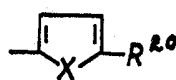
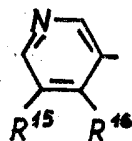
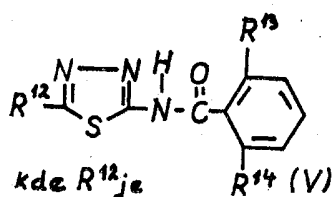
pina, kyanoskupina, nebo substituovaný fenyl, ledaže jak R^{10} , tak R^{11} jsou methoxyly,

4) dva ze substituentů R^7 , R^8 a R^9 jsou atomy vodíku, ledaže R^{10} a R^{11} jsou methyly nebo methoxyly,

5) jak R^{10} , tak R^{11} jsou methoxyly nebo methyly, jestliže R je pyridyl, naftyl, furyl nebo thienyl,

6) jak R^{10} tak R^{11} jsou methoxyly, jestliže R je benzothiazolyl, benzoxazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl spolu s inertním nosičem.

2. Insekticidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce V



kde

R^{15} a R^{16} jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru nebo bromu, přičemž alespoň jeden ze substituentů R^{15} a R^{16} je atom chloru nebo bromu,

X je atom kyslíku nebo síry,

R^{20} je atom vodíku, chloru, bromu nebo methyl a buď

1) R^{22} a R^{23} jsou atomy vodíku, jeden ze substituentů R^{24} a R^{25} je atom vodíku a druhý je atom vodíku, chloru, bromu, fluoru, trifluormethyl, methyl, hydroxyl, fenyl nebo fenyl monosubstituovaný atomem bromu, chloru nebo fluoru nebo

2) R^{22} a R^{23} jsou atomy vodíku a R^{24} a R^{25} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

3) R^{22} a R^{24} jsou atom vodíku a R^{23} a R^{25} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl nebo

4) R^{23} a R^{25} je atom vodíku a R^{22} a R^{24} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

5) R^{23} , R^{24} a R^{25} jsou atomy vodíku a R^{22} je atom chloru, fluoru nebo bromu,

R^{13} a R^{14} jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru, fluoru, bromu, methyl nebo methoxyl,

přičemž

1) jeden ze substituentů R^{13} a R^{14} může být atom vodíku, jestliže a pouze jestliže druhý je methoxyl,

2) alespoň jeden ze substituentů R^{13} a R^{14} musí být methyl nebo methoxyl, ledaže

a) R^{24} není atom vodíku a R^{22} , R^{23} a R^{25} jsou atomy vodíku nebo

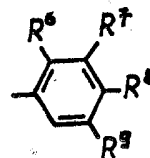
b) R^{22} a R^{24} jsou atomy vodíku a jeden nebo oba substituenty R^{23} a R^{25} jsou trifluormethyl,

3) ani R^{24} ani R^{25} nejsou fenyl nebo substituovaný fenyl, ledaže oba substituenty R^{13} a R^{14} jsou methoxyly,

4) dva ze substituentů R^{23} , R^{24} a R^{25} jsou atomy vodíku, ledaže R^{13} i R^{14} jsou methyl nebo methoxyl,

3) oba substituenty R^{13} a R^{14} jsou methoxyly, jestliže R je pyridyl, naftyl, furyl nebo thienyl.

3. Insekticidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R je



kde

R^6 , R^7 , R^8 a R^9 mají význam uvedený v bodě 1.

4. Insekticidní prostředek podle bodu 3, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R^{10} a R^{11} jsou na sobě nezávisle methyl nebo methoxyl.

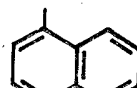
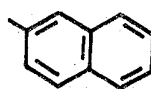
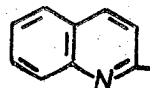
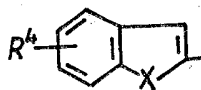
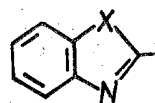
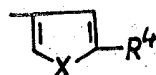
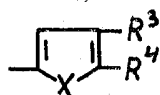
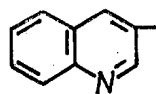
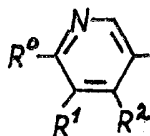
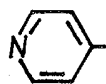
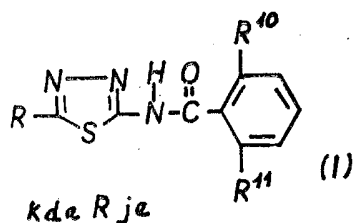
5. Insekticidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje některou z následujících sloučenin:

N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,
N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid,
N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid.

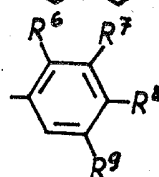
6. Insekticidní prostředek podle bodu 1 vyznačený tím, že jako účinnou složku obsahuje některou z následujících sloučenin:

N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,
N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,
N-[5-(3-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,
N-[5-(3-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid,
N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid.

7. Způsob přípravy thiadiazolylbenzamidů, účinných podle bodu 1 obecného vzorce I



nebo



nebo

kde R^0 , R^1 a R^2 jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru nebo bromu, přičemž alespoň jedna ze skupin R^0 , R^1 a R^2 je atom chloru nebo bromu,

X je atom kyslíku, nebo síry,

R^3 a R^4 jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru, bromu nebo methyl, přičemž R^3 je atom vodíku, jestliže X je atom kyslíku, a buď

1) R^6 a R^7 jsou atomy vodíku, jeden ze substituentů R^8 a R^9 je atom vodíku a druhý je atom vodíku, chloru, methoxyl nebo atom bromu, jodu, fluoru, trifluormethyl, methyl, hydroxyl, fenyl nebo fenyl monosubstituovaný atomem bromu, chloru nebo fluoru nebo

2) R^6 a R^7 jsou atomy vodíku a R^8 a R^9 jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

3) R^6 a R^8 jsou atomy vodíku a R^7 a R^9 jsou na sobě nezávisle atomy chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl nebo

4) R^7 a R^9 jsou atomy vodíku a R^6 a R^8 jsou na sobě nezávisle atomy fluoru, chloru nebo bromu nebo

5) R^7 , R^8 a R^9 jsou atomy vodíku a R^6 je atom chloru, fluoru nebo bromu, nebo

6) R^6 , R^7 a R^9 jsou atomy vodíku a R^8 je acetamidorskupina, nitroskupina, aminoskupina nebo kyanoskupina,

R^{10} a R^{11} jsou na sobě nezávisle atom vodíku, atom chloru, fluoru, bromu, methyl nebo methoxyl, přičemž

1) jeden ze substituentů R^{10} a R^{11} může být atom vodíku, jestliže a pouze jestliže druhý je methoxyl,

2) alespoň jeden ze substituentů R^{10} a R^{11} musí být methyl nebo methoxyl, ledaže

a) R^8 není atom vodíku a R^6 , R^7 a R^9 jsou atomy vodíku nebo

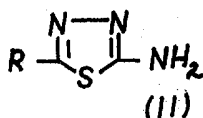
b) R^6 a R^8 jsou atomy vodíku a jeden nebo oba substituenty R^7 a R^9 jsou trifluormethyl,

3) ani R^8 ani R^9 nejsou fenyl, acetamidorskupina, methoxyl, nitroskupina, aminoskupina, kyanoskupina nebo substituovaný fenyl, ledaže jak R^{10} , tak R^{11} jsou methoxyly,

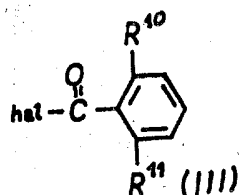
4) dva ze substituentů R^7 , R^8 a R^9 jsou atomy vodíku, ledaže R^{10} i R^{11} jsou methyly nebo methoxyly,

5) jak R^{10} , tak R^{11} jsou methoxyly nebo methyly, jestliže R je pyridyl, naftyl, furyl nebo thienyl,

6) jak R^{10} , tak R^{11} jsou methoxyly, jestliže R je benzothiazolyl, benzoxazolyl, benzothienyl, benzofuryl, isoxazolyl, chinolyl nebo thiazolyl, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5- R -substituovaný 1,3,4-thiadiazol obecného vzorce II

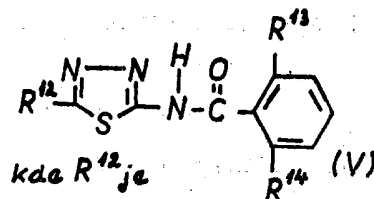


kde R má význam uvedený u vzorce I, s tou výjimkou, že R není aminofenyl nebo acetamidofenyl, reakcí s benzoylhalogenidem obecného vzorce III

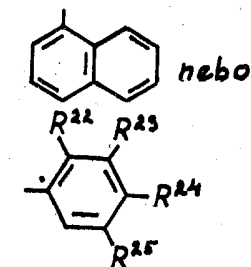
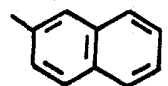
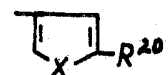
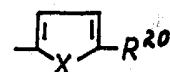
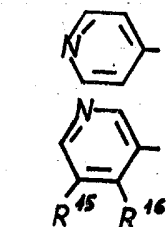


kde hal je atom chloru nebo bromu a R^{10} a R^{11} mají význam uvedený u vzorce I, při teplotě od -10°C do 50°C , a případně se redukuje sloučenina vzorce I, kde R^8 je nitroskupina za vzniku sloučeniny, kde R^8 je aminoskupina a dále se případně acyluje sloučenina, kde R^8 je aminoskupina za vzniku sloučeniny, kde R^8 je acetamidorskupina.

8. Způsob podle bodu 9, pro přípravu sloučenin obecného vzorce V



kde R^{12} je



kde R^{15} a R^{16} jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru nebo bromu, přičemž alespoň jeden ze substituentů R^{15} a R^{16} je atom chloru nebo bromu,

X je atom kyslíku nebo síry,

R^{20} je atom vodíku, chloru, bromu nebo methyl, a buď

1) R^{22} a R^{23} jsou atomy vodíku, jeden ze substituentů R^{24} a R^{25} je atom vodíku a druhý je atom vodíku, chloru, bromu, fluoru, trifluormethyl, methyl, hydroxyl, fenyl nebo fenyl monosubstituovaný atomem bromu, chloru nebo fluoru nebo

2) R^{22} a R^{23} jsou atom vodíku a R^{24} a R^{25} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

3) R^{22} a R^{24} jsou atom vodíku a R^{23} a R^{25} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru, bromu nebo trifluormethyl nebo

4) R^{23} a R^{25} je atom vodíku a R^{22} a R^{24} jsou na sobě nezávisle atom chloru, fluoru nebo bromu nebo

5) R^{23} , R^{24} a R^{25} jsou atomy vodíku a R^{22} je atom chloru, fluoru nebo bromu,

R^{13} a R^{14} jsou na sobě nezávisle atom vodíku, chloru, fluoru, bromu, methyl nebo methoxyl, přičemž

1) jeden ze substituentů R^{13} a R^{14} může

být atom vodíku, jestliže a pouze jestliže druhý je methoxyl,

2) alespoň jeden ze substituentů R^{13} a R^{14} musí být methyl nebo methoxyl, ledaže

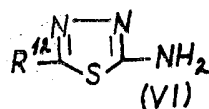
a) R^{24} není atom vodíku a R^{22} , R^{23} a R^{25} jsou atomy vodíku nebo

b) R^{22} a R^{24} jsou atomy vodíku a jeden nebo oba substituenty R^{23} a R^{25} jsou trifluor-methyl,

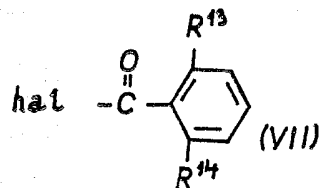
3) ani R^{24} ani R^{25} nejsou fenyl nebo substituovaný fenyl, ledaže oba substituenty R^{13} a R^{14} jsou methoxyly,

4) dva ze substituentů R^{23} , R^{24} a R^{25} jsou atomy vodíku, ledaže oba R^{13} a R^{14} jsou methyly nebo methoxyly,

5) oba substituenty R^{13} a R^{14} jsou methoxyly, jestliže R je pyridyl, naftyl, furyl nebo thienyl, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5- R^{12} -substituovaný 1,3,4-thiadiazol obecného vzorce VI

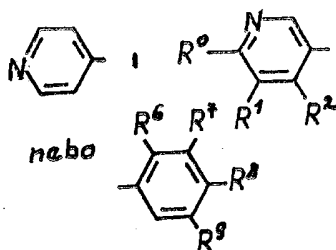


kde R^{12} má význam uvedený ve vzorci V, reakcí s benzoylhalogenidem obecného vzorce VII

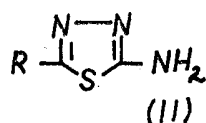


kde hal je atom chloru nebo bromu a R^{13} a R^{14} mají význam uvedený ve vzorci V.

9. Způsob podle bodu 7 pro přípravu sloučenin obecného vzorce I, kde R^{10} a R^{11} mají význam uvedený v bodě 7 a R je

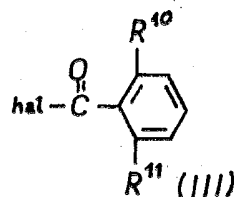


kde R^0 , R^1 , R^2 , R^6 , R^7 , R^8 a R^9 mají význam uvedený v bodě 7 vyznačený tím, že se acyluje sloučenina obecného vzorce II



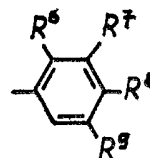
kde R má význam uvedený výše, přičemž R^8 není aminoskupina nebo acetamidorskupina,

reakcí s benzoylhalogenidem obecného vzorce III

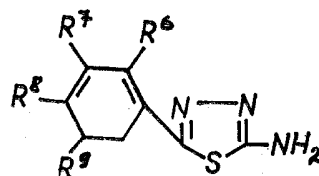


kde hal, R^{10} a R^{11} mají význam uvedený v bodě 7 a případně se redukuje sloučenina obecného vzorce I, kde R^8 je nitroskupina za vzniku sloučeniny, kde R^8 je aminoskupina a dále se případně acyluje sloučenina, kde R^8 je acetamidorskupina.

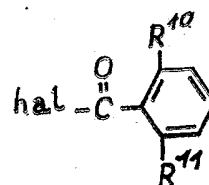
10. Způsob podle bodu 9, pro přípravu sloučeniny obecného vzorce I, kde R^{10} a R^{11} mají význam uvedený u vzorce I, a R je



kde R^6 , R^7 , R^8 a R^9 mají význam uvedený u vzorce I, vyznačený tím, že se acyluje sloučenina vzorce



kde R^6 , R^7 , R^8 a R^9 mají význam uvedený výše, přičemž R^8 není aminoskupina nebo acetamidorskupina, reakcí s benzoylhalogenidem obecného vzorce



kde hal, R^{10} a R^{11} mají význam uvedený v bodě 7 a případně se redukuje sloučenina vzorce I, kde R^8 je nitroskupina za vzniku sloučeniny, kde R^8 je aminoskupina a dále se případně acyluje sloučenina, kde R^8 je aminoskupina za vzniku sloučeniny, kde R^8 je acetamidorskupina.

11. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid, vyznačený tím, že

se acyluje 2-amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethylbenzoylchloridem.

12. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethylbenzoylchloridem.

13. Způsob podle bodu 7, pro přípravu N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethylbenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethylbenzoylchloridem.

14. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(4-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethoxybenzoylchloridem.

15. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(4-fluorfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethoxybenzoylchloridem.

16. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(3-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(3-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethoxybenzoylchloridem.

17. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(3-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(3-chlorfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethoxybenzoylchloridem.

18. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-2,6-dimethoxybenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-(4-trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethoxybenzoylchloridem.

19. Způsob podle bodu 7 pro přípravu N-[5-(3,5-bis(trifluormethylfenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,6-dimethoxybenzamid, vyznačený tím, že se acyluje 2-amino-5-[3,5-bis(trifluormethyl)fenyl]-1,3,4-thiadiazol 2,6-dimethoxybenzoylchloridem.